

УДК 541.64:547.458.8

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИУРЕТАНИМИДОМ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ИХ РАСТВОРОВ В ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ

© 2023 г. Д. Л. Буслаев^а, А. Л. Диденко^а, А. М. Бочек^{а,*}, В. В. Кудрявцев^а, В. Е. Смирнова^а,
И. В. Гофман^а, И. В. Абалов^а, В. Е. Юдин^а, В. К. Лаврентьев^а

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: abochek@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2023 г.

После доработки 03.05.2023 г.

Принята к публикации 17.05.2023 г.

Получены композиционные пленки метилцеллюлозы с полиуретанимидом. При содержании в пленках полиуретанимида больше 50% наблюдается фазовое разделение полимеров. Методами динамического механического анализа и рентгеноструктурного анализа изучены структурная организация пленок и определены температуры релаксационных переходов, а также исследованы механические характеристики композиционных пленок.

DOI: 10.31857/S2308112023700487, EDN: TYUAOR

Одним из способов создания полимерных композитов является смешение полимеров в расплаве или растворе. Композиционные материалы на основе природных полимеров используют в самых разных видах деятельности человека. Композиты на основе метилцеллюлозы применяют в медицине (адресная доставка лекарств, генная терапия и регенеративная медицина), аддитивных технологиях (получение трехмерных образцов при помощи 3D-печати), строительной сфере и в других областях [1–7].

Изделия на основе полиуретанов также используют в медицинских целях для изготовления магистралей систем кровообращения, катетеров, мешков для хранения крови, трансдермальных пластырей, ортопедических имплантатов и в тканевой инженерии [8]. С целью модификации функциональных свойств полиуретановых изделий получают смеси ПУ с полисахаридами [9]. В работе [10] показано, что крахмал использовался в качестве сшивающего агента для синтеза биodeградируемых эластомеров на основе ПУ. При использовании ряда других сахаров и полисахаридов (глюкоза, сахароза, крахмал и целлюлоза) получены биodeградируемые и биосовместимые шитые полиуретаны, пригодные для медицинских целей [11, 12]. В качестве сшивающего агента при получении эластомеров используют также циклодекстрин и лигнин [13, 14].

Представляет научный и практический интерес применять полисахариды и при синтезе поли-

уретанимидов (ПУИ) [15–18]. Однако прежде всего необходимо изучить совместимость метилцеллюлозы (МЦ) с полиуретанимидами. МЦ растворяется при нагревании в апротонном ДМАА. В связи с этим на первом этапе можно получить смеси полимеров (МЦ–ПУИ) в общем растворе ДМАА.

Цель настоящей работы – получение из смесей растворов МЦ и ПУИ в ДМАА композиционных пленок, исследование их механических характеристик, совместимости полимеров в твердом состоянии и структурной организации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в настоящей работе служили промышленный образец МЦ со степенью замещения 1.60 и молекулярной массой 1.5×10^5 .

При синтезе ПУИ использовали безводный ДМАА (Акционерное общество “Вектон”, Россия), а также реактивы полипропиленгликоль с замещенными концевыми группами 2,4-толуиленизоцианатом, с молекулярной массой $\approx 2.3 \times 10^3$ (“Aldrich”, США), 4,4'-(4,4'-изопропилидендифеноксид)-бис-(фталевый ангидрид) (97% “Aldrich”, США) и *m*-фенилендиамин (99% “Aldrich”, США).

Синтез ПУИ проводили по известной методике [19]. Растворы смесей при разных соотношениях компонентов готовили в одинаковых усло-

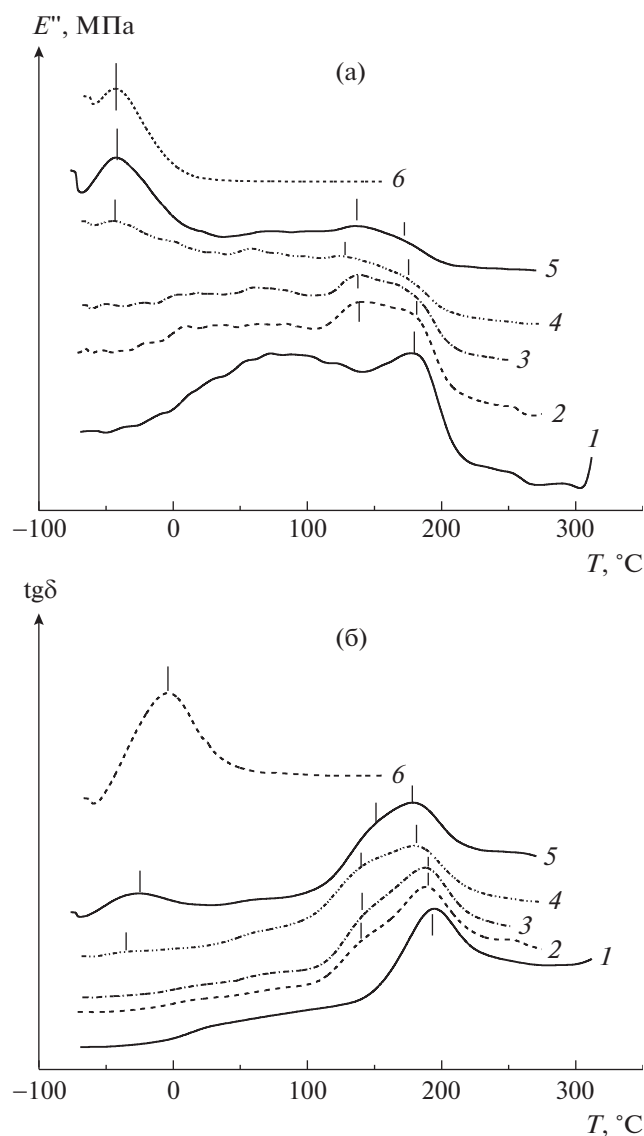


Рис. 1. Температурные зависимости модуля потерь E'' (а) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (б) для пленок МЦ (1) смесей МЦ–ПУИ (2–5) и ПУИ (6), полученных из 3%-ных растворов в ДМАА. Содержание ПУИ 5 (2), 10 (3), 25 (4) и 50 мас. % (5).

виях. На аналитических весах взвешивали необходимое количество 3%-ного раствора МЦ. Метилцеллюлоза в ДМАА при комнатной температуре представляет собой гель, поэтому его предварительно нагревали до 90°C при механическом перемешивании до образования однородного раствора. Далее к нагретому раствору МЦ добавляли 20%-ный раствор ПУИ в ДМАА, после чего полученную смесь перемешивали до гомогенизации раствора смеси. Были получены растворы смесей полимеров, содержащие 5, 10, 25, 50, 75, 90 и 95 мас. % ПУИ, а также растворы исходных МЦ и ПУИ в ДМАА. Полученные растворы смесей МЦ–ПУИ отливали на гидрофобизиро-

ванные стеклянные подложки. Дополнительно были отлиты пленки, содержащие 100% МЦ и 100% ПУИ. Все пленки сушили в следующем температурном режиме: 12 ч при 90°C, 1 ч при 100°C, 1 ч при 110°C, 1 ч при 120°C. После высушивания полученные пленки снимали с подложек.

Температуру релаксационных переходов определяли методом ДМА на установке “DMA 242C” фирмы “Netzsch” в температурном диапазоне –100...+300°C при частоте 1 Гц и при скорости нагревания образцов 5 град/мин.

Механические характеристики композиционных пленок при комнатной температуре определяли в режиме одноосного растяжения с помощью универсальной установки для механических испытаний “AG-100kNX Plus” (“Shimadzu”, Япония). В процессе испытаний определили следующие характеристики материала: модуль упругости E , предел пластичности σ_n , прочность σ_p и предельную деформацию до разрушения ϵ_p .

Структурную организацию композиционных пленок исследовали рентгеновским методом на установке “Дрон-2.0”. Использовали излучение CuK_α , монохроматизацию осуществляли Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок; толщина пакета составляла 1–2 мм. Съемку проводили в режиме “на просвет”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были получены прозрачные пленки МЦ, ПУИ и МЦ с добавками ПУИ до 50 мас. %. При содержании ПУИ в смесях больше 50 мас. % в процессе сушки происходит фазовое разделение полимеров – в пленках наблюдаются отдельные пятна, капли, точки, состоящие из эфира целлюлозы, и поэтому композиционные пленки с содержанием ПУИ больше 50% не изучали.

Температуру переходов определяли по изменению модуля потерь E'' (рис. 1а) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (рис. 1б). Полученные результаты сведены в табл. 1.

Температура стеклования T_g МЦ составляет 177°C (по изменению E'') и 195°C (по изменению $\text{tg}\delta$). Эти значения хорошо совпадают с результатами, полученными ранее [20–22]. Температура плавления МЦ находится в области 270–305°C [23], а интенсивное термическое разложение полимера протекает при температурах выше 300°C [23, 24]. Для ПУИ значение T_g наблюдается при температуре –43°C (по изменению E'') и –4°C (по изменению $\text{tg}\delta$) и находятся в хорошем соответствии с литературными данными [19]. Следует отметить, что в смесях МЦ–ПУИ, содержащих от 5 до 50% ПУИ, присутствует еще температурный переход в области 120–140°C, который может быть связан с испарением (наличием) в пленках остаточного растворителя (ДМАА). Анализ дан-

ных табл. 1 и рис. 1 показывает, что в смесях, содержащих до 10 мас. % ПУИ, температура стеклования ПУИ отсутствует. Температура стеклования ПУИ наблюдается при его содержании в смесях от 25 мас. % и больше. В пленках, содержащих от 5 до 50 мас. % ПУИ, происходит сдвиг температуры стеклования МЦ от 177 до 169°C (по изменению E'') и от 195 до 180°C (по изменению $\text{tg } \delta$). Такой сдвиг температуры свидетельствует о том, что добавление ПУИ в матрицу МЦ приводит к эффекту пластификации эфира целлюлозы.

На рис. 2 представлены деформационные кривые полученных пленочных материалов, а в табл. 2 — результаты механических испытаний.

Сравнение свойств монокомпонентных пленок двух исходных полимеров показывает, что пленка МЦ характеризуется высокими значениями модуля упругости E , предела пластичности $\sigma_{\text{п}}$ и прочности $\sigma_{\text{р}}$, типичными для эфиров целлюлозы, а пленка ПУИ ведет себя как типичный эластомер выше температуры стеклования. Для нее характерна низкая жесткость (значения E и $\sigma_{\text{п}}$ в десятки—сотни раз ниже, чем эти характеристики МЦ), а величина предельной деформации в 30 раз выше, чем у МЦ. Введение ПУИ в матрицу МЦ в концентрациях до 50 мас. % приводит к незначительному снижению всех характеристик, зарегистрированных на пленках МЦ. Следует отметить, что введение в МЦ даже 50 мас. % ПУИ не вызывает существенного снижения прочности пленки по сравнению с этим показателем чистой МЦ. Полученные результаты позволяют утверждать, что основное влияние на комплекс механических свойств исследованных композитных пленок

Таблица 1. Температуры переходов в композиционных пленках МЦ—ПУИ, определенные методом ДМАА

Содержание ПУИ, мас. %	Температура переходов в пленках, °C	
	по E''	по $\text{tg } \delta$
0 (МЦ)	177	195
5	8, 138, 177	13, 139, 188
10	61, 84, 139, 167	72, 139, 187
25	−44, 122, 175	−37, 57, 139, 180
50	−43, 73, 136, 169	−25, 64, 151, 179
(ПУИ) 100	−43	−4

оказывает один из компонентов композиции, а именно МЦ. Даже материал, содержащий равные доли обоих компонентов, отличается от пленки чистой МЦ всего в 2.5 раза по величине E и в 1.5 раза по величине $\sigma_{\text{п}}$. В то же время E и $\sigma_{\text{п}}$ этой композитной пленки в 80 и в 16 раз соответственно превышают те же показатели пленки ПУИ.

Таким образом, получены композиционные пленки МЦ с содержанием до 50 мас. % ПУИ, мало отличающиеся по своим механическим свойствам от пленки эфира целлюлозы.

Структурная организация композиционных пленок изучена методом РСА (рис. 3). Рефлексы на рентгенодифрактограмме МЦ при угле 2θ в области 8° — 10° и 21.6° относятся к плоскостям [110] и [020] и указывают на высокоупорядоченную

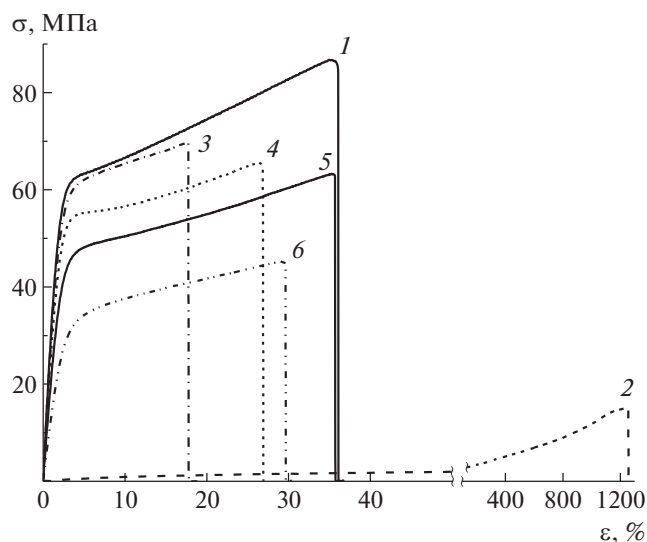


Рис. 2. Деформационные кривые пленок (МЦ (1), ПУИ (2) и смесей МЦ—ПУИ (3–6). Содержание ПУИ 5 (3), 10 (4), 25 (5) и 50 мас. % (6).

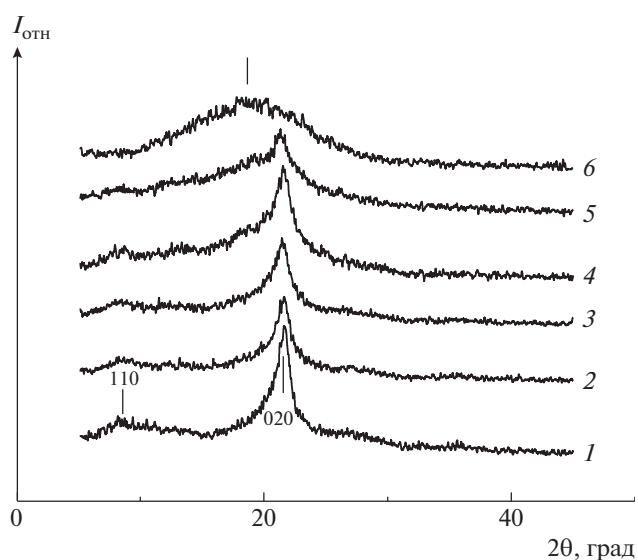


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы пленок МЦ (1), смесей МЦ с ПУИ (2–5) и ПУИ (6). Содержание ПУИ 5 (2), 10 (3), 25 (4) и 50 мас. % (5).

Таблица 2. Механические характеристики пленочных материалов, полученных из растворов смесей МЦ–ПУИ в ДМАА

Содержание ПУИ, мас. %	E , ГПа	$\sigma_{п}$, МПа	$\sigma_{р}$, МПа	$\epsilon_{р}$, %
0 (пленка МЦ)	3.39 ± 0.05	59 ± 1	86 ± 2	36 ± 2
5	3.06 ± 0.07	58 ± 1	67 ± 2	18 ± 2
10	2.82 ± 0.13	55 ± 2	66 ± 4	26 ± 2
25	2.19 ± 0.14	49 ± 1	63 ± 3	33 ± 2
50	1.33 ± 0.09	34 ± 1	44 ± 1	30 ± 1
100 (пленка ПУИ)	$(16.1 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	2.1 ± 0.1	15 ± 1	1246 ± 61

структуру эфира целлюлозы, что согласуется с литературными данными [20, 21]. В случае ПУИ (кривая б) наблюдается только аморфное гало в области углов $2\theta \approx 18.0^\circ$ – 20.0° , показывающее, что ПУИ находится в аморфном состоянии [26]. По мере увеличения в смесях доли ПУИ снижается интенсивность рефлексов МЦ, что свидетельствует об аморфизации эфира целлюлозы. Можно полагать, что взаимодействие макромолекул МЦ с функциональными группами макромолекул ПУИ приводит к замедлению процесса кристаллизации МЦ.

При содержании ПУИ в смесевых пленках МЦ–ПУИ выше 50 мас. % происходит фазовое разделение полимеров. С увеличением в пленках содержания ПУИ (до 50 мас. %) снижается температура стеклования МЦ, что указывает на эффект межструктурной пластификации эфира целлюлозы.

По своим механическим свойствам композиционные пленки МЦ с содержанием ПУИ до 50 мас. % мало отличаются от пленки эфира целлюлозы. Введение ПУИ в матрицу метилцеллюлозы приводит к замедлению процесса кристаллизации эфира целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dobrovol'skaya I.P., Yudin V.E., Drozdova N.F., Smirnova V.E., Gofman I.F., Popova E.N., Bochek A.M., Zabivalova N.M., Plugar I.V., Panarin E.F. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 2. P. 166.
2. Jung H.-S., Kim H.C., Park W.H. // Carbohydr. Polymers. 2019. V. 213. P. 311.
3. Deng L., Liu Y., Yang L., Yi J.-Z., Deng F., Zhang L.-M. // Colloids Surf. B. 2020. V. 194. P. 111159.
4. Tang Y., Wang X., Li Y., Lei M., Du Y., Kennedy J.F., Knill C.J. // Carbohydr. Polymers. 2010. V. 82. № 3. P. 833.
5. Babu V.R., Sairam M., Hosamani K.M., Aminabhavi T.M. // Carbohydr. Polymers. 2007. V. 69. № 2. P. 241.
6. Li L., Jing H., Gao Y., Hu T., Meng Y., Fu G. // Construction Build. Mater. 2020. V. 244. P. 118403.
7. Tate M.C., Shear D.A., Hoffman S.W., Stein D.G., La Placa M.C. // Biomaterials. 2001. V. 22. P. 1113.
8. Akindoyo J.O., Beg M.D.H., Ghazali S., Islam M.R., Jeyaratnama N., Yuvaraj A.R. // Royal Soc. Chem. 2016. V. 6. P. 114453.
9. Solanki A., Das M., Thakore S. // Carbohydr. Polymers. 2018. V. 181. P. 1003.
10. Desai S., Thakore I.M., Sarawade B.D., Devi S. // Polym. Eng. Sci. 2000. V. 40. № 5. P. 1200.
11. Solanki A., Das M., Thakore S. // Carbohydr. Polymers. 2014. V. 110. P. 338.
12. Solanki A.R., Kamath B.V., Thakore S. // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. № 28. P. 4223.
13. Chen Y., Xie A., Zhang M., Inoue S.-I. // Open J. Org. Polym. Mater. 2017. V. 7. P. 29.
14. Pan X., Saddler J.N. // Biotechnol. Biofuels. 2013. V. 6. № 12. P. 1.
15. Didenko A.L., Kuznetsov D.A., Vaganov G.V., Smirnova V.E., Popova E.N., Ivanov A.G., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 2. P. 90.
16. Didenko A.L., Ivanov A.G., Bogdanova E.A., Smirnova V.E., Vaganov G.V., Popova E.N., Kuznetsov D.A., Kobychko I.A., Vasil'eva E.S., Tolochko O.V., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. // Rus. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 9. P. 45.
17. Didenko A.L., Ivanov A.G., Bogdanova E.A., Smirnova V.E., Vaganov G.V., Popova E.N., Kuznetsov D.A., Kobychko I.A., Vasilieva E.S., Tolochko O.V., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 9. P. 1746.
18. Didenko A.L., Ivanov A.G., Bogdanova E.A., Smirnova V.E., Vaganov G.V., Popova E.N., Kuznetsov D.A., Kobychko I.A., Vasilieva E.S., Tolochko O.V., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. // Rus. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. № 9. P. 1240–1258.
19. Kobychko I., Tolochko O., Vasilyeva E., Didenko A., Kuznetsov D., Vaganov G., Ivanov A., Kudryavtsev V. // Key Engineering Materials. 2016. V. 721. P. 23.

20. *Bochek A.M., Nishiyama Sh., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Nesterova N.A., Panarin E.F., Poltoratskii G.M., Gofman I.V., Yudin V.E., Smirnova V.E., Abalov I.V., Lavrent'ev V.K., Vlasova E.N., Volchek B.Z.* // *Polymer Science A*. 2011. V. 53. № 5. P. 409.
21. *Bochek A.M., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Gofman I.V., Abalov I.V., Popova E.N., Yudin V.E., Lavrent'ev V.K., Panarin E.F.* // *Polymer Science A*. 2014. V. 56. № 2. P. 158.
22. *Rimdisit S., Jingjid S., Damrongsakkul S., Tiptipakorn S., Takeichi T.* // *Carbohydr. Polymers*. 2008. V. 72. № 3. P. 444.
23. *Kutsenko L.I., Santuryan Yu.G., Gofman I.V., Abalov I.V., Kalyuzhnaya L.M., Bochek A.M., Panarin E.F.* // *Rus. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. № 1. P. 102.
24. *Симанович И.Е., Петропавловский Г.А., Ларина Э.И., Сазанов Ю.Н., Степанов Н.Г.* // *Журн. прикл. химии*. 1991. Т. 64. № 3. С. 626.
25. *Bochek A.M., Terekhova E.A., Popova E.N., Smirnova V.E., Yudin V.E., Gofman I.V., Abalov I.V., Lavrent'ev V.K.* // *Polymer Science A*. 2022. V. 64. № 5. P. 368.
26. *Nunes R.C.R., Pereira R.A., Fonseca J.L.C., Pereira M.R.* // *Polym. Testing*. 2001. V. 20. P. 707.